

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2938548号

(45)発行日 平成11年(1999) 8月23日

(24)登録日 平成11年(1999) 6月11日

(51)Int.Cl.⁴

識別記号

F I

G 1 1 B 5/704

G 1 1 B 5/704

B 3 2 B 27/36

B 3 2 B 27/36

27/40

27/40

33/00

6 0 5

33/00

6 0 5 E

請求項の数 2 (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平2-273806

(22)出願日 平成2年(1990)10月11日

(65)公開番号 特開平4-147423

(43)公開日 平成4年(1992) 5月20日

審査請求日 平成9年(1997) 9月25日

(73)特許権者 999999999

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(73)特許権者 999999999

株式会社日本マグファン

福井県敦賀市東洋町10番24号

(72)発明者 龍田 英昭

滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋
紡績株式会社総合研究所内

(72)発明者 多保田 規

滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋
紡績株式会社総合研究所内

(74)代理人 弁理士 植木 久一

審査官 芦原 ゆりか

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 磁気記録媒体用ポリエステル系フィルム

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエステル系樹脂よりなる基材フィルムの少なくとも片面に、

硬質ポリエステルポリオール (A) / 軟質ポリエステルポリオール (B) が重量比で90/10乃至5/95である混合ポリエステルポリオール成分と、
ポリイソシアネート成分

を含有する原料成分から得られる、水分散性であるが水不溶性のポリエステルポリウレタン系重合体であって、
該重合体をフィルム状としたときの下記方法によって求められる粗大突起数が100cm²当たり10個以下であるポリエステルポリウレタン系重合体

を被覆したものであることを特徴とする磁気記録媒体用ポリエステル系フィルム。

(粗大突起数の測定法)

2

クリーンルーム内で、平滑なガラス板上にポリエステルポリウレタン系重合体よりなる厚さ0.1μmのフィルムを形成し、その上に厚さ10μmの平滑なフィルムを重ね合わせて密着した後上方からNaのD線を照射し、上記重合体中に含まれる未分散物や異物に由来する突起によって形成される干渉リングの次数が3以上であるものの数を粗大突起数として求める。

【請求項2】 原料成分が、2以上の活性水素を有する低分子化合物を鎖延長剤として含有するものである請求項(1)記載のフィルム。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は磁気記録媒体用のベースフィルムとして使用されるポリエステル系フィルムに関し、詳細にはポリエステル系樹脂よりなる基材フィルムの表面に特定のポリ

エステルポリウレタン系重合体よりなる薄層が形成され、その上に形成される磁気記録層やバックコート層との接着性が改善され、且つ平滑度が高く電磁変換特性の良好な磁気記録媒体を与える磁気記録媒体用ポリエステル系フィルムに関するものである。

〔従来の技術〕

ポリエステル系樹脂よりなる 2 軸延伸フィルムは耐熱性、寸法安定性、強度等に優れたものであるところから、磁気記録媒体用のフィルム基材として広く利用されている。しかしながら 2 軸延伸ポリエステルフィルムは高度に結晶配向しており、磁気記録層やバックコート層との接着性が悪いので、磁気記録媒体用基材フィルムとして使用するに当たっては、

①その表面に密着性改善のためのプライマー層を設ける方法、

②表面に各種ガス雰囲気下のコロナ放電処理、紫外線照射処理、プラズマ処理、火焰処理等を施す方法、あるいは

③基材表面に酸、アルカリ、アミン水溶液、トリクロル酢酸、フェノール類等によってケミカルエッチング処理を施す方法、更には

④上記①～③の処理を併用する方法

等によって接着性を高める方法が採用されている。これらの中でも①のポリエステル系フィルム基材上にプライマー層を設ける方法は、処理の容易性、作業の安全性、コスト、接着性改善効果等のすべてにおいて優れたものであるところから広く実用化されている。ここで使用されるプライマー処理剤としては多くの組成物が提案されており、中でもポリウレタン樹脂を主成分とするプライマー処理剤は、ポリエステル系フィルム基材への塗布性、塗布層の接着性、耐ブロッキング性等に優れたものとして注目されている。

しかしながら従来のプライマー処理剤は、特定の磁性塗料に対してそれなりの効果を示すものであっても、塗料の種類が変わるとその効果が得られないなど、汎用性に欠けるという欠点がある。しかも基材フィルム上にプライマー層を形成してからロール状に巻き取ったときに、フィルム同士がブロッキングを起こし易いという問題も指摘されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は上記の様な事情に着目してなされたものであって、その目的は、ブロッキング等の問題を生ずることなく、磁気記録層やバックコート層に対して優れた接着性を示す様な磁気記録媒体用ポリエステル系フィルムを提供しようとするものである。

〔課題を解決するための手段〕

上記課題を解決することのできた本発明に係る磁気記録媒体用ポリエステルフィルムの構成は、

ポリエステル系樹脂よりなる基材フィルムの少なくとも片面に、

硬質ポリエステルポリオール（A）／軟質ポリエステルポリオール（B）が重量比で 90/10 乃至 5/95 である混合ポリエステルポリオール成分と、

ポリイソシアネート成分

を含有する原料成分から得られる、水分散性であるが水不溶性のポリエステルポリウレタン系重合体であって、

該重合体をフィルム上としたときの下記方法によって求められる粗大突起数が 100cm² 当たり 10 個以下であるポリエステルポリウレタン系重合体

を被覆したものであるところに要旨を有するものである。

（粗大突起数の測定法）

クリーンルーム内で、平滑なガラス板上にポリエステルポリウレタン系重合体よりなる厚さ 0.1 μm のフィルムを形成し、その上に厚さ 10 μm の平滑なフィルムを重ね合わせて密着した後上方から Na の D 線を照射し、上記重合体中に含まれる未分散物や異物に由来する突起によって形成される干渉リングの次数が 3 以上であるものの数を粗大突起数として求める。

〔作用〕

本発明で使用される基材フィルムとしては、熱可塑性のポリエステル系樹脂フィルム、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのフィルムが挙げられる。中でも特に好ましいのは、樹脂成分の 80% 以上がポリエチレンテレフタレートである単独もしくは共重合ポリエステルフィルム、あるいはポリエチレンテレフタレートを 80% 以上の割合で含有するポリエステルブレンドフィルムである。

上記共重合ポリエステルやポリエステルブレンド物におけるポリエチレンテレフタレート成分以外のポリエステル成分には格別の制限はなく、任意のポリエステル成分を組み合わせることができる。そのようなポリエステルを構成するジカルボン酸成分としては、芳香族、脂肪族および脂環族のジカルボン酸がいずれも使用できる。芳香族ジカルボン酸としては、イソフタル酸、オルソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸などが、また脂肪族ジカルボン酸としては、こはく酸、アジピン酸、セバシン酸、シュウ酸などが、そして脂環族ジカルボン酸としては、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸などが例示される。尚上記ジカルボン酸の一部に代えて p-ヒドロキシ安息香酸などのオキシカルボン酸を併用することも有効である。

上記ポリエステルを構成するグリコール成分としては、炭酸数 2～8 個の脂肪族グリコールまたは炭酸数 6～12 個の脂環族グリコールが好ましい。このようなグリコールとしては、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサンジメタノール、1,3-シクロヘ

キサンジメタノール、1,4-シクロヘキサジメタノール、p-キシレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどが挙げられる。この他、脂肪族グリコールとしてポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリエーテルグリコールを使用することも可能である。

上記の酸成分とグリコール成分とは、通常の方法で重縮合することによりポリエステルとされる。このポリエステルは、単独で、もしくは必要により2種以上を適宜併用してもよく、またポリエステルの製造過程で他の共重合性成分を少量共重合させたり、あるいはポリエステル以外の樹脂を少量ブレンドしてもよく、更には必要に応じて酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、顔料、紫外線吸収剤等を適量配合してもよい。これらの樹脂は、通常溶解・押出法により、あるいは溶剤に溶解して流延させるキャスト法により基材フィルムとされる。この基材フィルムは未延伸状態で使用してもよく、あるいは必要に応じて1軸もしくは2軸延伸して用いてもよい。

次に、上記基材フィルムの少なくとも片面に接着性改善層として形成されるポリエステルポリウレタン系重合体は、硬質ポリエステルポリオール(A)と軟質ポリエステルポリオール(B)との混合ポリエステルポリオールとポリイソシアネート、および必要に応じて2個以上の活性水素を有する低分子化合物よりなる鎖延長剤を反応させることによって製造される。

上記ポリエステルポリオールは、ジカルボン酸とグリコールとの反応によって得られるもので、ジカルボン酸成分としては、芳香族、脂肪族、脂環族のジカルボン酸がいずれも使用できる。芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸などが挙げられ、その一部に代えてp-ヒドロキシ安息酸等のオキシ酸を併用することもできる。脂肪族ジカルボン酸としては、こはく酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、シュウ酸などが用いられる。また脂環族ジカルボン酸としては、1,3-シクロペンタジカルボン酸、1,2-シクロヘキサジカルボン酸、1,3-シクロヘキサジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸などが挙げられる。

ポリエステルポリオールを構成するグリコール成分としては、炭素数2以上の脂肪族グリコール類および脂環族グリコール類がいずれも使用できるが、本発明においては特に炭素数4以上のアルキレングリコール類(例えば、ブタンジオール、ヘキサジオール)と、脂環族グリコール類(例えば、シクロヘキサジメタノール)またはビスフェノール系化合物とを併用することが好ましい。

上記ジカルボン酸成分と多価アルコール成分を使用し、熔融重縮合法、溶液重縮合法、界面重縮合法等により重縮合を行なうと、ポリエステルポリオールが得られ

る。例えば、上記各成分を直接反応させ、水を留去してエステル化しつつ重縮合を行なう直接エステル化法;あるいは上記ジカルボン酸成分のジアルキルエステルとグリコール成分とを反応させ、生成するアルコールを留去しつつエステル交換を行わせると共に重縮合を行なうエステル交換法などが採用される。

ところで本発明では、ポリエステルポリオールとして前述の如く硬質ポリエステルポリオール(A)と軟質ポリエステルポリオール(B)との混合ポリエステルポリオールを使用することを必須とするものであり、ここで硬質ポリエステルポリオール(A)をとっては、ポリエステルポリオールを構成するカルボン酸成分が芳香族ジカルボン酸を主体とするもので、ガラス転移温度(Tg)が10℃以上60℃以下のものが好ましい。Tgが10℃未満のものでは、後述するポリイソシアネート成分との反応によって得られるポリエステルポリウレタン系重合体よりなる被覆層の耐ブロッキング性が不十分になることがあり、またTgが60℃を超えるものでは、該被覆層と基材ポリエステルフィルムあるいは磁気記録層やバックコート層との接着性が十分に改善されにくい。

一方、軟質ポリエステルポリオール(B)としては、ポリエステルポリオールを構成するジカルボン酸成分が脂肪族及び/又は脂環族のジカルボン酸を主体とするものであり、Tgが10℃以下のものが好ましい。Tgが10℃を超えるものでは、該被覆層と基材ポリエステルフィルムあるいは磁気記録層やバックコート層との接着性が十分に改善されない。

更に、本発明の目的を達成するには、上記硬質ポリエステルポリオール(A)と軟質ポリエステルポリオール(B)の夫々1種以上を(A)/(B)の重量比で90/10~5/95、より好ましくは80/20~20/80、更に好ましくは70/30~30/70の比率で混合した混合ポリエステルポリオールを使用しなければならない。硬質ポリエステルポリオール(A)の混合比が90を超えると、後記ポリイソシアネート成分との反応によって得られるポリエステルポリウレタン系重合体よりなる被覆層と基材ポリエステルフィルムあるいは磁気記録層やバックコート層との接着性が不十分となり、また硬質ポリエステルポリオール(A)の混合比が5未満になると、得られる被覆層は耐ブロッキング性に欠けるものとなる。

上記の混合ポリエステルポリオールに反応させるポリイソシアネート類としては、芳香族、脂肪族、および脂環族のポリイソシアネートがいずれも使用できるが、好ましいのはトリレンジイソシアネートのような芳香族ジイソシアネートであり、このような芳香族ジイソシアネートを用いて得られるポリウレタン結合含有組成物は被膜としたときの強度が高く、しかも磁気記録層やバックコート層に対して優れた接着性を示すものとなる。

ポリエステルポリウレタン系重合体は、前記混合ポリエステルポリオール成分に上記ポリイソシアネート成分

を常法に従って反応させることによって得られるが、このときジオール、ジアミンの如き2個以上の活性水素を有する低分子化合物を鎖延長剤として共存させて鎖延長させることも有効である。ここで使用されるジオールとしては1,6-ヘキサンジオールなどが、またジアミンとしてはエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ピペラジンなどが好ましいものとして例示される。皮膜強度を高めるうえでより好ましいのはジアミンである。

上記の様に本発明では、硬質ポリエステルポリオール(A)と軟質ポリエステルポリオール(B)を特定比率で混合してなる混合ポリエステルポリオール成分とポリイソシアネート成分および要すれば鎖延長剤とを反応して得られるポリエステルポリウレタン系重合体を使用することを必須とするものであり、たとえば硬質ポリエステルポリオール(A)や軟質ポリエステルポリオール(B)を単独で使用した場合はもとより、これらを夫々ポリイソシアネート成分と反応してウレタン化した後混合したり、あるいは同一分子中に硬質部分と軟質部分を共有するポリエステルポリオールをポリイソシアネート成分と反応させても、本発明で意図する様な接着性と耐ブロッキング性を共に備えた被覆層を得ることはできない。

更に本発明では、ポリエステルポリウレタン系重合体のうち、水分散性であるが水不溶性である重合体を使用される。ここで「水不溶性」とは、対象となるポリエステルポリウレタン系重合体を80℃の熱水に浸漬して攪拌した場合でも、この熱水中に該重合体が溶解しない特性を言い、より具体的には、ポリエステルポリウレタン系重合体をチップ状とし、これを大過剰の熱水(80℃)に入れて、24時間攪拌を行なったときに、該重合体の溶解により重量減少が5重量%以下であるものを水不溶性のものとする。しかしこのポリエステルポリウレタン系重合体は適度の極性を有しており、例えば、

- ①該重合体の微粒子を乳化剤と共に水中で強攪拌する方法、
- ②該ポリエステルポリウレタン系重合体を合成するときに、末端にイソシアネート基を有するポリウレタン(プレポリマー)(必要により鎖延長剤)および乳化剤を水中で強攪拌して反応させ、機械的剪断力による分散と高分子化を並行して進める方法、
- ③ポリエステルポリウレタン系重合体の側鎖または末端に水酸基、アミノ基、カルボキシル基などのイオン性基を導入することにより自己乳化性を付与して分散させる方法

などによって水に分散させることができる。但し被膜の耐水性を考慮すると、乳化剤を使用しない水分散法を採用することが望まれる。尚この水分散液には、必要に応じて異なる成分組成の水分散性ポリウレタンや他の水分散性樹脂化合物、あるいは更に他の各種添加物を添加したり、もしくは上記の水分散行程でこれらの添加剤を適

宜加えて均一な水系分散液とすることができる。ここで用いられる他の水分散性樹脂成分としては、例えば水分散性のポリエステル樹脂、水分散性のアクリル樹脂等が挙げられる。ただし被膜の耐水性を考慮すると、ポリマー重合体の側鎖または末端に水酸基、アミノ基、カルボキシル基などのイオン性基を導入することにより自己乳化性を付与させて分散したものが望ましい。

また添加物および添加剤としては、例えば、シリカ、炭酸カルシウム、カオリナイト、アルミナ、タルク、硫酸バリウムなどの無機質不活性粒子；ベンゾグアナミン系樹脂、ポリスチレン系樹脂などの有機質不活性粒子(いずれも粒径0.01~10 μ m程度)が挙げられ、これらを添加することにより、滑り性や耐ブロッキング性を一段と改善することができる。さらに必要に応じて顔料；有機系、無機系の制電剤；防腐剤；紫外線吸収剤などを適量加えることも可能である。

上記のポリエステルポリウレタン系樹脂よりなる水分散液は、前記基材フィルム上に既知の方法により塗布される。例えば、熔融・押出しにより得た未延伸の基材フィルム、あるいはこれを1軸もしくは2軸延伸した基材フィルム上に上記水分散液を塗布し、必要に応じてさらに延伸および後加熱処理が行われる。こうした方法の中でも未延伸もしくは1軸延伸した基材フィルム上に水分散液を塗布し、次いで1軸または2軸延伸し、熱処理する方法は、被覆層の接着性や表面強度をより効果的に高めることのできる方法として推奨される。尚上記水分散液の塗布には、ロールコーティング法(グラビア法、リバース法など)、ナイフコーティング法、ロッドコーティング法、ノズルコーティング法、エアナイフコーティング法など既知の方法がいずれも採用できる。尚、水分散液の塗布に先立って、基材フィルム表面にコロナ放電処理あるいはその他の物理的、化学的表面活性化処理を施すことも可能である。

上記水分散液の塗布量は、用途、目的に応じて適宜選定されるが、最も一般的なのは、2軸延伸などを経て最終的に得られる被覆フィルムの単位面積(m^2)当たりの乾燥重量で0.01~5g、好ましくは0.02~1gの範囲である。塗布量が0.01g/ m^2 未満では十分な接着性改善効果が得られにくく、一方5g/ m^2 を越えるとブロッキングが生じ易くなる。

ところで基材フィルム上に被覆層として形成されるポリエステルポリウレタン系樹脂層は、磁気記録層やバックコート層に対する接着性を高めるものであるが、この被覆層中に混入することのある不溶性の異物に基づく粗大突起は、その上に磁気記録層を形成した場合におけるドロップアウト等の信号欠陥を生ずる原因になる。従って該被覆層に存在する粗大突起は極力少なくしなければならず、従って本発明では、磁気記録媒体用フィルムとして必要な平滑度を確保するための基準として、以下に示す粗大突起数を規定する。

即ちクリーンルーム内で、平滑なガラス板上に上記ポリエステルポリウレタン系重合体よりなる厚さ $0.1\mu\text{m}$ のフィルムを形成し、その表面に厚さ $10\mu\text{m}$ の平滑なフィルムを重ね合わせて密着させた後、上方からNaのD線を照射したとき、該ポリエステルポリウレタン系重合体中に含まれる未分散物や異物に基づく粗大突起によって形成される干渉リングの次数が3以上であるものが 100cm^2 当たり10個以下、より好ましくは3個以下でなければならない。これよりも粗大突起数が多くなると、磁気記録媒体として使用したときにドロップアウト等の欠陥が多くなり、本発明の目的に適合し得なくなる。このような清浄度の高い水分散液を得るには、塗装前に該水分散液を孔径 $3\mu\text{m}$ 程度以下、より好ましくは $1.5\mu\text{m}$ 程度以下のフィルターに通し、粗大不溶物を除去すればよい。尚上記干渉リングが2次以下である微小突起については、磁気特性に殆んど悪影響を及ぼすことがないので、本発明では特に問題としないが、これらの微小突起についても少ない方が好ましいことは勿論である。

かくして得られる本発明の磁気記録媒体用ポリエステル系フィルムは、基材と被覆層との層間接着性、および該被覆層とその表面に形成される磁気記録層やバックコート層との接着性が共に良好であり、またロール状に巻回した場合でもブロッキングを起こすことがない。しかも該フィルムの粗大突起は少なく表面平滑度の高いものであるから、これをベースフィルムとして使用することによって優れた電磁変換特性の磁気記録媒体を得ることができる。

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

尚実施例で採用した性能評価法は下記の通りである。また下記実施例において「部」とあるのは特記しない限り「重量部」を意味する。

接着性評価

評価用塗料-1（磁性塗料）

Co- γ -Fe 2O_3	100部
塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体	15部
ウレタン変性飽和ポリエステル樹脂	15部
α -アルミナ	3部
カーボンブラック	1部
トルエン	105部
メチルエチルケトン	105部
シクロヘキサノン	105部

上記原料配合でボールミルにより約12時間混合分散した後、これに

パルミチン酸	1部
ドデシルステアレート	2部
オレイン酸	2部

を加えて更に30分間混合する。

次にトリイソシアネート化合物の固形分75%酢酸エチル溶液を10部加えて更に1時間混合し磁性塗料とする。

評価用塗料-2（バックコート塗料）

カーボンブラック	50部
塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体	30部
トリイソシアネート	30部
ポリウレタンエラストマー	30部
ニトロセルロース	30部
ステアリン酸アミド	5部
トルエン	120部
メチルエチルケトン	120部

をボールミルで均一に混合し、バックコート塗料とする。

尚磁性塗料は、供試フィルム上に乾燥後の厚さが $3\mu\text{m}$ となる様に塗布し、磁場配向処理を施した後 60°C で乾燥してから 100°C でカレンダー処理し、更に 60°C で72時間キュアを行う。

またバックコート塗料については、供試フィルム上に乾燥後の厚さが $1\mu\text{m}$ となる様に塗布し、 60°C で乾燥した後 100°C でカレンダー処理をし、更に 60°C で72時間キュアを行う。

塗料接着性の評価

供試フィルム上に、上記磁性塗料またはバックコート塗料を所定の条件でコーティングした後、得られたフィルムの塗布面にスコッチテープ（スリーエム社製「No.610」）（巾 10mm ×長さ 10cm ）を 23°C ×50%RHの雰囲気下で気泡の入らないように貼り付け、この上にロールを押つけてならす。

次いで東洋ボールドウィン社製のテンシロンを用いて、引張速度 $1000\text{cm}/\text{分}$ で 360° 度剥離を行なって接着力を測定する。尚、チャック隙間は 8cm 、接着部分は 5cm とする。

蒸着接着性評価

供試ポリエステルフィルムの表面に、真空蒸着法によってCo-Ni合金薄膜を 2000\AA の膜厚で形成する。次いで該蒸着フィルムの蒸着面に、 23°C ×50%RHの雰囲気下でスコッチテープ（スリーエム社製「No.610」）（巾 18mm ×長さ 15cm ）を気泡の入らない様に貼り付け、この上をロールでならしてから 180° 方向に手ですみやかに剥離し、フィルムに残った蒸着層の量を下記に基準で目視判定する。

- ：全く剥れが見られないもの
- △：一部に剥れが見られたもの
- ×：1/3以上が剥れたもの

耐ブロッキング性

片面にポリエステルポリウレタン系重合体を塗布した2枚のフィルム（ 3cm × 3cm ）の、塗布面と非塗布面とを重ね合わせ、これを 6cm × 6cm のシリコンラバーおよび同寸法で厚さ 7mm のガラス板によって両側から挟む。これに 2kg の荷重をかけ、 50°C ×85%RHの雰囲気中で48時間放置した後、フィルムを剥離したときの粘着状態を観察し、下記の基準で評価する。

○：粘着が全く見られない

△：所々にフィルムの粘着が起こっている

×：全面で粘着が起こっている

粗大突起の評価

バーコーターを使用し、ポリエステルポリウレタン系水分散液をクラス1000のクリーンルーム内で平滑なガラス板上に乾燥膜厚が $0.1\mu\text{m}$ となる様にコーティングし乾燥する。次いで該コーティング膜上に、異物の混入を極力少なくした厚さ $10\mu\text{m}$ のポリエステルフィルムを重ね合わせ、ローラーで隙間の空気を押し出して密着させた後、上からNaのD線を当て、生じる干渉リングを観察する。そして該干渉リングの縞の数が3以上であるものの数を調べ、 100cm^2 当たりの個数として求める。

実施例1

(A) ポリエステルポリオール調製の調製

温度計、窒素ガス導入管、攪拌機を備えた反応器にエチレングリコール310部、ネオペンチルグリコール520部、ジメチルテレフタレート392部およびジメチルイソフタレート392部を装入し、窒素ガスを導入しながら、加熱熔融攪拌しつつ、 200°C で6時間、メタノール留出量が252部となるまで反応させる。次いで 120°C まで冷却してから292部のセバシン酸を加え、更に 200°C で8時間反応して、水酸基価101.2、酸価10.8の硬質ポリエステルポリオール(A-1)を得た。また各原料の使用量を第1表に示す通りとした以外は上記に準じて硬質ポリエステルポリオール(A-2)および軟質ポリエステルポリオール(B-1)、(B-2)を得た。各ポリエステルポリオールの恒数を第1表に併記する。

第 1 表

ポリエステル ポリオール	原 料 組 成 (mol%)		[Tg] (℃)	水酸基価	酸価
	酸 成 分	グリコール成分			
		EG NPG HD			
	DMT DMI SA	EG NPG HD			
(A-1)	40 40 20	50 50 —	18	101.2	10.8
(A-2)	45 45 10	50 30 20	12	95.6	9.9
(B-1)	— — 100	50 50 —	-35	98.3	23.0
(B-2)	10 10 80	50 50 —	-27	100.1	20.8

DMT : テレフタル酸ジメチル
 DMI : イソフタル酸ジメチル
 EG : エチレングリコール
 NPG : ネオペンチルグリコール
 SA : セバシン酸
 HD : 1,6-ヘキサジジオール

(B) ポリエステルポリウレタン水分散液の調製

上記で得た硬質ポリエステルポリオール (A-1) 60部と軟質ポリエステルポリオール (B-1) 40部を減圧下120℃で脱水し、80℃まで冷却した後、メチルエチルケトン100部を加えて十分攪拌溶解した。次いでトリレンジイソシアネート65.3部と2,2-ジメチロールプロピオン酸 (鎖延長剤) 17.7部を加え、70℃で10時間反応させた。反応終了後40℃まで冷却し、ピペラジン12.3部を加えて鎖延長反応を行った後、トリエチルアミン13.3部

および水500部を加え、水溶化した。

得られた半透明な反応生成物を減圧下に65℃でメチルエチルケトンを除去した後、水を加えて濃度調整を行ない、不揮発分25%の安定な水分散液を得た。

この水分散液をさらに水とイソプロピルアルコールの等量混合液に加え、固形分5%のポリエステルポリウレタン水分散液 [塗布液] を得た。

(C) 被覆ポリエステルフィルム (磁気記録媒体用ベースフィルム) の作製

平均粒径 $0.8\mu\text{m}$ の CaCO_3 微粒子が2500ppmの濃度で分散されたポリエチレンテレフタレートを使用し、 290°C でフィルム状に熔融押出した後 25°C の冷却ロールで冷却し、厚さ $150\mu\text{m}$ の未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを 90°C に加熱された周速の異なる1対のロール間で縦方向に3.5倍延伸し、1軸延伸された基材フィルムを得た。

次いで前記(A)項で得たポリエステルポリウレタンを含む塗布液を孔径 $1.0\mu\text{m}$ のフィルターに通した後、上記(B)項で得た基材フィルム上にロールコート法によって塗布した。 70°C で熱間で乾燥し、次いでテンターを用いて 98°C で横方向に3.5倍延伸した後 $200\sim 210^\circ\text{C}$ で熱固定し、厚さ $12\mu\text{m}$ の2軸延伸された磁気記録媒体用の被覆ポリエステルフィルムを得た。該フィルムにおける最終的な被覆剤(ポリエステルポリウレタン系樹脂組成物)の塗布量は約 $0.04\text{g}/\text{m}^2$ であった。得られたフィルムの耐ブロッキング性、接着性および粗大突起の評価を第2表に示す。

実施例 2

硬質ポリエステルポリオール(A-1)を85部に、軟質ポリエステルポリオール(B1)を15部に夫々変更した以外は前記実施例1と同様にして、被覆ポリエステルの製造および性能試験を行なった。結果を第2表に示す。

実施例 3

硬質ポリエステルポリオール(A-1)を10部に、軟質ポリエステルポリオール(B-1)を90部に夫々変更した以外は前記実施例1と同様にして、被覆ポリエステルの製造および性能試験を行なった。結果を第2表に示す。

実施例 4

硬質ポリエステルポリオール(A-1)を30部に、軟質ポリエステルポリオール(B-1)を70部に夫々変更した以外は前記実施例1と同様にして、被覆ポリエステルの製造および性能試験を行なった。結果を第2表に示す。

実施例 5

ポリエステルポリオールとして、硬質ポリエステルポリオール(A-2)と軟質ポリエステルポリオール(B-2)を使用し、鎖延長剤としてネオペンチルグリコールを使用した以外は実施例1と同様にして、被覆ポリエステルの製造および性能試験を行なった。結果を第2表に示す。

実施例 6

平均粒径 $0.8\mu\text{m}$ の CaCO_3 微粒子が2500ppmの濃度で分散されたポリエチレンテレフタレートを 290°C で熔融押出しし、 25°C の冷却ロールで冷却して厚さ $180\mu\text{m}$ の未延伸フィルムを得た。

一方、前記実施例1と同様にして得た不揮発分25%の安定な分散液を、水とイソプロピルアルコールの等量混

合液に加えて固形分15%の水分散液よりなる塗布液を調製し、これを孔径 $1.0\mu\text{m}$ のフィルターに通した後、上記未延伸フィルムにロールコート方式で塗布し、 70°C で熱風乾燥した。次いで 95°C で横方向に3.2倍、更に 110°C に加熱された周速の異なる1対のロール間で縦方向に4.7倍延伸し、その後 220°C で熱固定して厚さ $12\mu\text{m}$ の2軸延伸被覆ポリエステルフィルムを得た。最終的な被覆剤(ポリエステルポリウレタン系樹脂組成物)の塗布量は約 $0.06\text{g}/\text{m}^2$ であった。該フィルムの性能を第2表に示す。

実施例 7

フィルターの孔径を $2.5\mu\text{m}$ に変更した以外は実施例1と全く同様にして、2軸延伸被覆ポリエステルの製造および性能試験を行なった。結果を第2表に示す。

比較例 1

ポリエステルポリオールとして硬質ポリエステルポリオール(A-1)100部のみを用いた以外は実施例1と同様にして、2軸延伸被覆ポリエステルの製造および性能試験を行なった。結果を第2表に示す。

比較例 2

ポリエステルポリオールとして軟質ポリエステルポリオール(B-1)100部のみを用いた以外は実施例1と同様にして、2軸延伸被覆ポリエステルの製造および性能試験を行なった。結果を第2表に示す。

比較例 3

ポリエステルポリオールとして、硬質ポリエステルポリオール(A-1)を95部、軟質ポリエステルポリオール(B-1)を5部使用した以外は前記実施例1と同様にして、被覆ポリエステルの製造および性能試験を行なった。結果を第2表に示す。

比較例 4

ポリエステルポリオールとして、硬質ポリエステルポリオール(A-1)を3部、軟質ポリエステルポリオール(B-1)を97部使用した以外は前記実施例1と同様にして、被覆ポリエステルの製造および性能試験を行なった。結果を第2表に示す。

比較例 5

ポリエステルポリオールとして、硬質ポリエステルポリオール(A-1)成分と軟質ポリエステルポリオール(B-1)成分が9:4となる様にランダム共重合して得た1種の共重合ポリエステルポリオールを使用した以外は前記実施例1と同様にして、被覆ポリエステルの製造および性能試験を行なった。結果を第2表に示す。

比較例 6

ポリエステルポリオールとして、実施例4の硬質ポリエステルポリオール(A-1)成分と軟質ポリエステルポリオール(B-1)成分の混合比が、実施例4で用いた混合ポリエステルポリオールと同様になる様にランダ

ム共重合した 1 種類の共重合ポリエステルポリオールを使用した以外は前記実施例 4 と同様にして被覆ポリエステルフィルムの製造および性能試験を行なった。結果を第 2 表に示す。

比較例 7

ポリエステルポリウレタン水分散液の塗布を省略し、基材フィルムをそのまま用いた以外は実施例 1 と同様に

して、ポリエステルフィルムの製造および製造試験を行なった。結果を第 2 表に示す。

比較例 8

フィルターの孔径を $5\ \mu\text{m}$ に変更した以外は実施例 1 と同様にして、被覆ポリエステルフィルムの製造および性能試験を行なった。結果を第 2 表に示す。

第 2 表

	ポリエステルポリオール (部)		磁性塗料 との 接着力 (g/mm)	バックコート 塗料との 接着力 (g/mm)	蒸着膜 との 接着性	耐ブロッ キング性	粗大 突起数 個/100cm ²
	硬質ポリエステ ルポリオール	軟質ポリエステル ポリオール					
実施例 1	60	40	93	101	○	○	0
実施例 2	85	15	70	85	○	○	0
実施例 3	10	90	102	136	○	△	0
実施例 4	30	70	97	124	○	○	0
実施例 5	60	40	90	100	○	○	0
実施例 6	60	40	88	103	○	○	0
実施例 7	60	40	92	105	○	○	0
比較例 1	100	0	32	54	×	○	0
比較例 2	0	100	135	152	○	×	0
比較例 3	95	5	38	56	×	○	0
比較例 4	3	97	110	148	○	×	0
比較例 5	—	—	38	60	△	○	0
比較例 6	—	—	40	65	△	○	0
比較例 7	—	—	12	15	×	○	0
比較例 8	60	40	90	103	○	○	25

第2表より次の様に考えることができる。
 実施例1〜7:本発明の規定要件を全て満足するもので、
 いずれも接着性および耐ブロッキング性に優れたもので

あり、また粗大突起がなく優れた表面平滑性を有してい
 るので、電磁変換特性の良好な記録媒体を与え得るもの
 であることが分かる。

比較例1,2: ポリエステルポリウレタンを構成するポリオール成分が硬質ポリエステルポリオール (A) のみ、あるいは軟質ポリエステルポリオール (B) のみからなるものであり、前者は磁性塗膜やバックコート塗膜との接着性が悪く、また後者は耐ブロッキング性に問題がある。

比較例3,4: ポリエステルポリウレタンを構成するポリオールの、硬質ポリエステルポリオール (A) / 軟質ポリエステルポリオール (B) の比が規定範囲を外れるものであり、接着性および耐ブロッキング性のいずれかに問題がある。

比較例5,6: ポリエステルポリオール成分として硬質成分と軟質成分を含む共重合ポリエステルポリオールを使用した比較例であり、いずれも接着性が非常に悪い。

フロントページの続き

(72)発明者 前田 浩三
滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

比較例7: ポリエステルポリオールの被覆されていない従来のポリエステルフィルムを用いた例であり、接着性が極端に悪い。

比較例8: 粗大突起数が10個/100cm²を超えるポリエステルポリウレタンを被覆層とするものであり、良好な電磁変換特性は期待できない。

〔発明の効果〕

本発明は以上の様に構成されており、ポリエステル系フィルムの表面に、ポリエステルポリウレタン系樹脂よりなる特性の被覆層を設けることにより、磁気塗膜やバックコート用塗膜との接着性および表面平滑性が改善されており、高性能の磁気記録媒体を得るためのベースフィルムとして極めて優れたものである。

(72)発明者 久世 勝朗
福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡績株式会社総合研究所敦賀分室内

(58)調査した分野(Int.Cl.⁶, D B名)

G11B 5/704

B32B 1/00 - 35/00